



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer :

**0 059 978
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.06.84

(51) Int. Cl.³ : C 02 F 1/50, C 02 F 1/72

(21) Anmeldenummer : 82101883.5

(22) Anmeldetag : 09.03.82

(54) Verfahren zur chemischen Aufbereitung und Entkeimung von Wässern und Wassersystemen.

(30) Priorität : 10.03.81 DE 3109070

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
15.09.82 Patentblatt 82/37

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 13.06.84 Patentblatt 84/24

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
FR-A- 2 299 275
FR-A- 2 355 512
FR-A- 2 356 600
FR-E- 94 739

(73) Patentinhaber : BAYROL Chemische Fabrik G.m.b.H.
Lochhamer Strasse 29
D-8033 München-Martinsried (DE)

(72) Erfinder : Haas, Erich
Varnhagenstrasse 9
D-8000 München 60 (DE)
Erfinder : Metzner, Peter, Dr.
Lochhamer Strasse 27
D-8033 München-Martinsried (DE)
Erfinder : Pohl, Achim, Dr.
Prösselstrasse 9
D-8000 München 90 (DE)

(74) Vertreter : Wuesthoff, Franz, Dr.-Ing. et al
Patentanwälte Wuesthoff -v. Pechmann-Behrens-Goetz Schweigerstrasse 2
D-8000 München 90 (DE)

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

EP 0 059 978 B1

Beschreibung

Zur Entkeimung von Wasser und zum oxidativen Abbau von im Wasser enthaltenen oxidierbaren Verunreinigungen wird seit langem und in großem Umfang Chlor in Form von Chlorgas oder als Chlorbleichlaug verwendet. Diese Chlorung weist bei der Aufbereitung von Wässern und Wassersystemen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf, da bestimmte im Wasser enthaltene Verunreinigungen mit Chlor zu Verbindungen reagieren, die beispielsweise zu Geruch und im Falle von Badewasser zu Schleimhautreizungen führen. Neuerdings wurde außerdem festgestellt, daß die Chlorung von Wasser zur Bildung von Halogenverbindungen führt, die eine cancerogene Wirkung aufweisen. Auch die Verwendung von Brom anstelle von Chlor führt zur Bildung von entsprechenden Substanzen, deren toxische und cancerogene Wirkung sogar noch stärker ist. Eine Entkeimung von Wasser mit Ozon ist zumindest im Falle von Schwimmbadwasser ohne zusätzliche Verwendung von Chlor oder Brom nicht möglich, da Ozon selbst wegen seiner Giftigkeit nicht im Schwimmbadwasser enthalten sein darf und deswegen mittels eines Aktivkohlefilters aus dem Umwälzwasser, das durch den Ozonisator geleitet worden ist, vor dem Eintritt in das Becken entfernt werden muß. Der vorgeschriebene Gehalt an Desinfektionsmittel in der Umgebung des Badenden zur Verhinderung einer Übertragung von pathogenen Keimen kann daher auch bei Einsatz eines Ozonisators nur durch Zusatz von aktiven Halogenverbindungen zum Schwimmbadwasser erzielt werden.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, anstelle dieser Halogenverbindungen andere halogenfreie Desinfektionsmittel in der Wasseraufbereitung, besonders auch in der Aufbereitung von Schwimmbadwasser, anzuwenden. So ist die Verwendung von Peroxidverbindungen, z. B. Wasserstoffperoxid, Natrium- oder Kaliumpersulfat zur Wasserentkeimung seit langem bekannt. Ebenso bekannt ist die Bekämpfung des Algenwuchses mit Kupferionen und die Entkeimung von Wasser mit Silbersalzen aufgrund der seit über 80 Jahren bekannten oligodynamischen Wirkung des Silbers. Auch die Kombination von Peroxidverbindungen mit Silber- bzw. Kupferionen wird beschrieben ebenso wie die Kombination von quartären Ammoniumverbindungen mit Wasserstoffperoxid (vgl. DE-A 22 35 539, DE-A 25 30 487 und DE-A 29 11 288).

Alle diese Verfahren sind zwar geeignet, Wasser zu entkeimen, jedoch wird bei keinem der genannten Verfahren eine Keimtötungsgeschwindigkeit im Bereiche von Sekunden oder Minuten erreicht, wie dies bei der Verwendung von Chlor, Brom oder Ozon bekannt ist und im Falle der Aufbereitung von Wasser öffentlicher Bäder auch als notwendig angesehen wird.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bei Verwendung einer Kombination von quartären Ammoniumverbindungen, wasserlöslichen Kupfer- und/oder Silbersalzen und Peroxidverbindungen die Keimtötungsgeschwindigkeit so erhöht werden kann, daß sie im Bereich der Keimtötungsgeschwindigkeit durch Chlor liegt. Auf diese Weise können die Anforderungen an die Desinfektion von Wasser öffentlicher Schwimmbäder ohne die Verwendung von Halogenen erfüllt werden. Der gleichzeitig erforderliche oxidative Abbau von oxidierbaren Verunreinigungen ist bei dem neuen Verfahren ebenfalls sichergestellt. Auch bei Brauchwässern, z. B. Kühlwasser technischer Anlagen, werden bakterielle Verunreinigungen und unangenehme Geruchsentwicklung sicher verhindert.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens empfiehlt es sich, eine vorgefertigte wässrige Lösung des Biocidgemisches aus quartären Ammoniumverbindungen und den Kupfer- und/oder Silbersalzen zu verwenden, die dann zusammen mit der dritten Komponente, d. h. der Peroxidverbindung, dem Wasser zugefügt wird. Da die dem Wasser zugesetzten Peroxidverbindungen sich allmählich durch die Zersetzung und Sauerstoffabgabe verbrauchen, empfiehlt es sich, in gewissen Zeitabständen die Peroxidverbindung dem Wasser erneut zuzusetzen, um stoßweise eine vollständige Desinfektion sicherzustellen und eventuell vorhandene oxidierbare Verunreinigungen abzubauen. In dem Biocidgemisch kann das Verhältnis von quartärer Ammoniumverbindung und den wasserlöslichen Kupfersalzen und/oder Silbersalzen in einem weiten Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 500 : 1 vorliegen. Vorzugsweise soll das Verhältnis 1 : 1 bis 100 : 1 betragen. Die Peroxidverbindung soll dem Wasser in einer Menge zugesetzt werden, daß ihre Konzentration 1 bis 100 ppm beträgt.

Durch die Anwendung der neuen Kombination wird eine sichere Desinfektion bei Badewasser erreicht und gleichzeitig die Entwicklung von Algen verhindert, ohne daß dem Wasser stark riechende und die Schleimhäute reizende Stoffe zugesetzt werden müssen, wie dies bei der Behandlung mit Ozon oder Chlorgas bzw. bei Verwendung von Chlorbleichlaug der Fall ist. Auch bei industriellen Kühlwassersystemen, bei denen das Wasser meistens im Kreislauf geführt wird, hat sich die neue Kombination sehr bewährt. Ohne korrosiv zu sein, verhindert sie im Brauchwasser bakterielles Wachstum, das bekanntlich zu unangenehmen Gerüchen und anderen Störungen in den betreffenden Vorrichtungen und Anlagen führen kann.

Als quartäre Ammoniumverbindungen in den Biocidmischungen eignen sich u. a. Verbindungen vom Typ des n-Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorids, wobei der Alkylrest 8-18 C-Atome aufweisen kann ; weiterhin Verbindungen vom Typ n-Alkyl-N,N-dimethyl-(2-hydroxy-3-butoxy)-propyl-ammoniumchlorid mit Alkylrest von 12 bis 16 C-Atomen, Verbindungen vom Typ Dialkyldimethylammoniumchlorid mit Alkylrest von 8 bis 10 C-Atomen sowie Verbindungen vom Typ Alkyltrimethylammoniumchlorid mit Alkylrest von 12 bis 16 C-Atomen. Diese Verbindungen können entweder in Gemischen verschiedener Kettenlängen oder als reinkettige Verbindungen verwendet werden.

Weitere geeignete Ammoniumverbindungen, die erfindungsgemäß bei der Kombination verwendet werden können, sind :

- Cetylpyridiniumchlorid, Trimethylbenzyl-ammoniumchlorid, Diisobutyl-phenoxy-äthyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, Polydiallyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Poly-[1,4-dimethylazonia-7-oxa-nonan-] dichlorid, Poly[1,4-dimethylazonia-6-hydroxyheptan-dichlorid]. Als besonders geeignet haben sich für die neue Kombination das Hexadecyl-N,N'-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid und das Poly-[1,4-dimethylazonia-7-oxa-nonan-] dichlorid und das Poly-[1,4-dimethylazonia-7-oxa-nonan-] dichlorid erwiesen. Als Schwermetallsalze in den Biocidmischungen kommen die wasserlöslichen Salze des Kupfers und Silbers in Frage, wie z. B. Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid, Silbersulfat und Silbernitrat. Als Peroxidverbindungen für die erfindungsgemäße Kombination eignen sich u. a. Natriumperoxysulfat, Kaliumperoxysulfat, Kalium- Natrium-hydrogen-monopersulfat, sowie wässrige Lösungen von Wasserstoffperoxid. Von diesen Peroxidverbindungen erweisen sich als besonders wirksam das Kaliumperoxy-disulfat sowie das Kalium-hydrogen-monopersulfat, die auch eine gute Stabilität bei der Lagerung in trockenem Zustand besitzen und sich dann bei der Anwendung schnell und leicht im Wasser auflösen.

Zum Nachweis der überraschenden potenzierenden Wirkung der neuen Kombination wurden folgende Vergleichsversuche hinsichtlich der Keimtötungsgeschwindigkeit durchgeführt, deren Ergebnis in den nachfolgenden Tabellen enthalten ist. Die Messung der Keimtötungsgeschwindigkeit erfolgte hierbei gemäß den « Empfehlungen für die Prüfung und Bewertung der Wirksamkeit chemischer Desinfektionsverfahren », Zbl. Bakt. Hyg. I Abt. Orig. B 165, 335-380 (1977). Als Testkeime wurden *E. coli* bzw. *Pseudomonas aeruginosa* verwendet. Anstelle dieser Testkeime können aber auch *Staphylococcus aureus* herangezogen werden.

Es wurden verwendet :

Als Peroxidverbindung das Kaliumhydrogenmono-persulfat und als quartäre Ammoniumverbindung bei der Testreihe der Tabelle I das Poly-[1,4-dimethylazonia 7-oxa-nonan]-dichlorid und bei der Testreihe der Tabelle II das n-Hexadecyl-N,N-dimethyl-(2-hydroxy-3-butoxy)-propyl-ammoniumchlorid, und als Kupferverbindung in beiden Reihen reines Kupfersulfat.

Tabelle I

Testkeim : *Escherichia coli* Keimdichte : $2,6 \times 10^6$ KBE/ml (keimbildende Einheiten/ml)

Konzentration der Komponenten im Wasser	Rest-KBE/ml nach Einwirkungszeit		
	1 Min	3 Min	5 Min
10 ppm Peroxidverbindung	$2,54 \times 10^6$	$2,52 \times 10^6$	$2,46 \times 10^6$
10 ppm Peroxidverbindung	$2,11 \times 10^6$	$1,73 \times 10^6$	$1,65 \times 10^6$
2 ppm CuSO_4			
10 ppm Peroxidverbindung	$2,4 \times 10^6$	$1,18 \times 10^6$	$7,4 \times 10^5$
7,5 ppm quartäre Ammoniumverbindung			
10 ppm Peroxidverbindung			
7,5 ppm quartäre Ammoniumverbindung	80	0	0
2 ppm CuSO_4			

Tabelle II

Testkeim : *Pseudomonas aeruginosa* Keimdichte : $5,9 \times 10^5$ KBE/ml

Konzentration der Komponenten im Wasser	Rest-KBE/ml nach Einwirkungszeit			
	30 sek	1 Min	3 Min	5 Min
2 ppm CuSO_4	$5,2 \times 10^5$	$4,8 \times 10^5$	$5,3 \times 10^5$	$4,9 \times 10^5$
7,5 ppm quartäre Ammoniumverbindung	$2,7 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$
10 ppm Peroxidverbindung	$4,5 \times 10^5$	$4,9 \times 10^5$	$4,8 \times 10^5$	$5,5 \times 10^5$
10 ppm Peroxidverbindung	$3,2 \times 10^4$	$2,7 \times 10^3$	1×10^2	1×10^2
2 ppm CuSO_4				
10 ppm Peroxidverbindung	$2,5 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	1×10^3	9×10^2
7,5 ppm quartäre Ammoniumverbindung				
2 ppm CuSO_4	$2,1 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$8,7 \times 10^2$
7,5 ppm quartäre Ammoniumverbindung				
10 ppm Peroxidverbindung				
2 ppm CuSO_4	$4,7 \times 10^4$	$1,3 \times 10^3$	80	0
7,5 ppm quartäre Ammoniumverbindung				

Es ist ersichtlich, daß die schnelle Abtötung der verunreinigenden Keime im Wasser durch eine überraschende potenzierende synergistische Wirkung der 3 Komponenten erreicht wird, die nicht mit der bloßen Addition ihrer Wirkung erklärt werden kann.

5

Beispiel 1

Einem Schwimmbecken von 100 m³ Inhalt wurde eine Mischung von 30 % Poly-(1,4-dimethylazonia-7-oxa-nonan)-dichlorid und 5 % Kupfer-II-sulfat-5-hydrat in wässriger Lösung in einer Menge von 1,5 Liter entsprechend 15 ppm dieser Mischung zugesetzt. Außerdem wurde dem Wasser 1 kg Kaliumhydrogenmono persulfat hinzugefügt entsprechend 10 ppm dieser Verbindung. Während des Badebetriebes wurden dem Becken 100 ml Badewasser mit den genannten Zusätzen entnommen und mit 2×10^6 KBE/ml *Escherichia coli* versetzt, wobei eine sofortige Durchmischung durch kräftiges Rühren sichergestellt wurde. Anschließend wurde die Keimtötungsgeschwindigkeit gemäß den Empfehlungen der DGHM (deutsche Gesellschaft für Hygiene und Microbiologie) gemessen. Die Rest-KBE betrug nach 30 sec $1,2 \times 10^3$ KBE. Somit ist die Forderung nach einer Abtötung von 3 Zehnerpotenzen *E. coli* innerhalb von 30 sec durch die genannten Zusätze erfüllt.

Beispiel 2

Einem Brauchwassersystem, Inhalt 10 m³, in dem es auf schnelle und möglichst vollständige Abtötung aller Mikroorganismen ankommt, wurde eine Mischung von 30 % n-Hexadecyl-N,N-dimethyl-(2-hydroxy-3-butoxy)-propylammoniumchlorid und 5 % Kupfer-II-sulfat-5-hydrat in wässriger Lösung in einer Menge von 250 ml entsprechend einer Konzentration von 25 ppm zugegeben. In Anbetracht der kontinuierlichen Abschlammung und der ebenso kontinuierlichen Frischwasserzufuhr in dieser Anlage wurde mittels Dosieranlagen dafür gesorgt, daß ständig ein Gehalt der genannten Biocidmischung von mindestens 20 ppm und der Peroxidverbindung von mindestens 15 ppm aufrechterhalten wurde.

Zur Messung der Keimtötungsgeschwindigkeit wurden während des Betriebes der Anlage Wasserproben von jeweils 100 ml entnommen und diese in einem Fall mit *Staphylococcus aureus*, in einem weiteren Fall mit *Pseudomonas aeruginosa* beimpft. Die Keimdichte wurde jeweils auf ca. 10^6 KBE/ml eingestellt (*Staph. aureus* $1,6 \times 10^6$ KBE/ml, *Pseudomonas aeruginosa* $9,2 \times 10^5$ KBE/ml). Nach 1 Minute betrugen die Restkeimzahlen für *Staphylococcus aureus* 30 KBE/ml und für *Pseudomonas aeruginosa* $1,3 \times 10^3$ KBE/ml. Demzufolge war eine Verringerung der Keimzahl selbst im Falle der erfahrungsgemäß schwer abzutötenden Pseudomonaden um 3 Zehnerpotenzen innerhalb von 1 Minute mit den genannten Zusätzen möglich.

35

Ansprüche

1. Verfahren zum chemischen Aufbereiten, insbesondere zum Entkeimen von Wasser und oxidativen Abbau von in Wasser enthaltenen oxidierbaren Verunreinigungen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasser eine Kombination von
 - a) quartären Ammoniumverbindungen,
 - b) wasserlöslichen Kupfersalzen und/oder Silbersalzen und
 - c) eine sauerstoffabspaltende Peroxidverbindung zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Wasser ständig ein Gehalt an quartären Ammoniumverbindungen und den Kupfer- und/oder Silbersalzen aufrechterhalten wird und zur Stoßweisen vollständigen Desinfektion sowie zum oxidativen Abbau der oxidierbaren Verunreinigungen dem Wasser die Peroxidverbindung in gewissen Zeitabständen zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die quartären Ammoniumverbindungen und die Kupfer- und/oder Silbersalze in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 500 : 1 verwendet werden, vorzugsweise in einem Verhältnis von 1 : 1 bis 100 : 1.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidverbindung dem Wasser in einer Menge von 1-100 ppm zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxidverbindung Kaliumhydrogenmonopersulfat verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxidverbindung Kaliumperoxydisulfat verwendet wird.

60 Claims

1. A process for chemical treatment, in particular for sterilisation of water and oxidative degradation of oxidisable impurities contained in water, characterised in that a combination of
 - a) quaternary ammonium compounds,
 - b) water-soluble copper salts and/or silver salts and

65

c) and an oxygen-generating peroxide compound is added to the water.

2. The process according to claim 1, characterised in that in the water a content of quaternary ammonium compounds and of copper and/or silver salts is continuously maintained and the peroxide compound is added at certain intervals of time to the water for a jerking, complete disinfection and oxidative degradation of the oxidisable impurities.

3. The process according to claims 1 or 2, characterised in that the quaternary ammonium compounds and the copper and/or silver salts are used in a weight ratio of 1 : 10 to 500 : 1, preferably in a ratio of 1 : 1 to 100 : 1.

4. The process according to claims 1 to 3, characterised in that the peroxide compound is added to the water in an amount of 1-100 ppm.

5. The process according to claims 1-4, characterised in that potassium hydrogen monopersulphate is used as peroxide compound.

6. The process according to claims 1-4, characterised in that potassium peroxydisulphate is used as peroxide compound.

Revendications

1. Procédé de traitement chimique, en particulier de stérilisation de l'eau et de décomposition oxydative d'impuretés oxydables contenues dans l'eau, caractérisé en ce qu'on ajoute à l'eau une combinaison de

a) composés d'ammonium quaternaire

b) sels de cuivre et/ou sels d'argent solubles dans l'eau et

c) un composé peroxyde perdant de l'oxygène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient constamment dans l'eau une certaine teneur en composés d'ammonium quaternaire et en sels de cuivre et/ou d'argent et en ce qu'on ajoute à l'eau le composé peroxyde à des intervalles de temps déterminés aux fins de désinfection complète progressive ainsi qu'aux fins de dégradation oxydative des impuretés oxydables.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise les composés d'ammonium quaternaire et les sels de cuivre et/ou d'argent dans un rapport pondéral de 1 : 10 à 500 : 1, de préférence dans un rapport de 1 : 1 à 100 : 1.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on ajoute le composé peroxyde à l'eau en une quantité de 1-100 ppm.

5. Procédé selon l'une des revendications 1-4, caractérisé en ce qu'on utilise comme composé peroxyde le monopersulfate acide de potassium.

6. Procédé selon l'une des revendications 1-4, caractérisé en ce qu'on utilise comme composé peroxyde le peroxy-disulfate de potassium.

*A process for the Chemical Treatment
and Disinfection of Waters and Aqueous Systems*

The Description Portion of
EU 0 059 978 B1

A Process for the Chemical Treatment
and Disinfection of Waters and Aqueous Systems

Description

For a considerable period chlorine, in its gaseous state or as a chlorine-based bleach compound, has been employed in the disinfection of water and for the oxidative decomposition of oxidizable contaminants therein. Such chlorination in the treatment of water and aqueous systems brings about a succession of disadvantages. At least one basis for such disadvantages is that the contaminating materials in the water reactingly combine with the said chlorine, which leads to offensive odor, and further, in the case of bathing water, generates irritation of mucous membranes. Additionally, within recent time, the determination has been made, that the chlorination of water results in the formation of halogen compounds which promote cancer prone tendencies. Further, the use of bromine instead of chlorine leads to the formation of compounded substances, which are even more given to toxic and cancerogenic action than is the case with chlorine. A disinfection of water with ozone, at least in the case of swimming pool water, without the additive aid of chlorine or bromine is not possible, since ozone itself, because of its toxic effects, cannot be allowed to reside in swimming pool water. On this account, such a treatment requires, in addition to the ozone generator, the placement of an activated charcoal filter in the water circulation system prior to the reentry of the water into the said pool. Such a filter is intended remove excess halogens and objectionable compounds formed therefrom. Accordingly, the specified content of disinfecting substances for the repression of the transmission of pathological organisms in the environs of persons bathing can only be achieved by an ozonator, with its required associated halogens.

There have been no end of attempts to employ halogen-free disinfection substances in the place of the said halogen compounds, especially in the treatment of swimming pool water. In this way, peroxide compounds, such as ~~hydrogen peroxide~~ or sodium or potassium persulfate has a history of applications for water disinfection.

*A process for the Chemical Treatment
and Disinfection of Waters and Aqueous Systems*

Likewise known is countering the growth of algae by adding copper ions and the disinfection of water by means of silver salts. The latter is based on an 80 year experience of the germicidal action of silver. Also a combination of the said peroxide compounds with silver or copper ions has been proposed. In like manner, a combination of quaternary ammonium compounds with hydrogen peroxide, as is taught by DE-A 22 35 539, DE-A 25 30 487 and DE-A 29 11 288 has been made known.

All of these processes are adaptable in disinfecting water, however, in none of the cited processes offers the germ-killing speed achieved in a period of seconds or minutes, as is common with chlorine, bromine or ozone, and as is accepted as necessary in the case of public baths and pools.

Surprisingly, it has now been discovered, that by the use of quaternary ammonium compounds, water soluble copper salts and/or silver salts, along with peroxide compounds, the germicidal rate is increased to such a level, that it finds itself in a range equalling that of chlorine. In this way, the requirements for the disinfection of the water of public swimming pools can be fulfilled without recourse to chlorine and its derivatives. The simultaneous required degeneration of oxidizable contaminants is also assured by the new procedure. Likewise, in the case of service water, for instance cooling water for technical equipment, bacterial contamination and unpleasant odor developments can be assuredly repressed.

For the execution of the invented procedure, it is recommended to add to the pool water, a premixed, aqueous solution of biocides of quaternary ammonium compounds with copper or silver salts, which subsequently are combined with a third component, namely, a peroxide compound. Since the peroxide compounds added to the water are gradually consumed in their destructive action and oxygen generation, it is recommended to replenish the said peroxide compounds in the water at predetermined time intervals, in order, that at least on a repeated peak basis, a continuous high rate of germicidal action takes place. Further, possible oxidizable contaminations are broken down in the said invented procedure. In this biocidal mixture, the relationship of a quaternary ammonium compound and the water soluble copper or silver salts lies within a range of 1 : 10 to 500 : 10. Preferably, the ratio should run between 1 : 1 to 100 : 1.

The peroxide compound should be added to the water in such a quantity, that its concentration is in the range of 1 to 100 ppm.

$= 1 \text{ to } 100 \text{ ppm}$

*A process for the Chemical Treatment
and Disinfection of Waters and Aqueous Systems*

By means of the employment of the new combination, an assured disinfection of the bathing water is achieved and at the same time, the development of algae is repressed. This is accomplished by the invention without having the water becoming strongly odoriferous and avoiding the addition of substances to repress mucous membrane irritating substances, as must be done with treatments based on ozone, chlorine or chlorine-bleach compounds. Also, in the case of industrial cooling water systems, wherein the water is, for the most part, confined in a circulation system, the new and invented procedure has proved itself. Without being corrosive, the new treatment system prevents bacterial growth in the service water, which growth can lead to unpleasant smells and other disturbances in the concerned apparatuses and equipment.

As quaternary ammonium compounds in the biocidal mixture, adaptability is granted to compounds of the type of, for example, n-alkyl-dimethylbenzyl-ammonium chloride wherein the alkyl residual possesses 8-18 C-atoms. Further adaptable compounds can be: type n-alkyl-N, N-dimethyl-(2-hydroxy-3-butoxy)-propyl-ammoniumchloride with an alkyl residue of 12 to 16 C-atoms, compounds of the type dialkyldimethyl-ammonium chloride with an alkyl residue of 8 to 10 C-atoms as well as compounds of the type alkytrimethyl ammonium chloride with an alkyl residue of 12 to 16 C-atoms. These compounds can be used either in mixes of different chain lengths or as pure chain compounds.

Additional applicable ammonium compounds, which, in accord with the invention could be used in the combination are:

Cetylpyridinium chloride
Trimethylbenzyl ammonium chloride
Diisobutyl phenoxy ethyldimethylbenzyl ammonium chloride
Polydiallyl-dimethyl ammonium chloride
Poly-[1,4-dimethylazonia-7-oxa-nonan]-dichloride
Poly-[1,4-dimethylazonia-6-hydroxyheptan]-dichloride

Proving themselves as particularly supportive of the new combination are hexadecyl-N-N'-dimethylbenzyl ammonium chloride, poly-[1,4-dimethylazonia-7-oxa-nonan]-dichloride and poly-[1,4-dimethylazonia-7-oxa-nonan]-dichloride. As acceptable heavy metal salts in the biocide mixture, are to be found the water soluble salts of copper and silver, notably: copper sulfate, copper nitrate, copper chloride, silver sulfate and silver chloride.

*A process for the Chemical Treatment
and Disinfection of Waters and Aqueous Systems*

Peroxide compounds for the invented combination may be listed as sodium peroxydisulfate, potassium peroxydisulfate, potassium or sodium hydrogen monopersulfate as well as aqueous solutions of hydrogen peroxide. Of these peroxy compounds, those showing the most activity would be potassium peroxydisulfate as well as the potassium hydrogen monopersulfate, which also exhibit a good stability when stored in a dry condition and then, upon the moment of use, can be quickly and easily dissolved in water.

For the proof of the surprising potential action of the new combination, the following comparison examples were carried out in regard to germicidal speed. The results thereof have been tabulated below. The measurement of the germicidal rate was done in these cases in accord with "Recommendations for the Examination and the Evaluation of the Activity Potential of Chemical Disinfection Procedures". Refer to: Bakt. Hyg. 1 Abt. Orig. B 165 335-380 (1977). As testing germs, *E. coli*, i.e. *pseudomonas aeruginosa* were employed. Instead of this particular test germ, it is also possible to bring in *staphylococcus aureus*.

Materials used were:

as a peroxide compound, potassium hydrogen monopersulfate and as quaternary ammonium compound, in the case of the test series of Table I, poly-[1,4-dimethylazonia 7-oxa-nonan] dichloride, and for the test series of Table II, n-hexadecyl-N,N-dimethyl-(2-hydroxy-3-butoxy)-propyl ammonium chloride, and as a copper compound, in both series, pure copper sulfate was employed.

Table I

Test Germ: Escherichia Coli, Concentration: 2.6×10^6 KBE/ml (= germ forming unit/ml)

<u>Concentration of compound in water</u>	<u>Residual KBE/ml after input time</u>		
	1 min	3 min	5 min
10 ppm peroxide compound	2.54×10^6	2.52×10^6	2.46×10^6
10 ppm peroxide compound	2.11×10^6	1.73×10^6	1.65×10^6
2 ppm CuSO ₄			
10 ppm peroxide compound	2.4×10^6	1.18×10^6	7.4×10^6
7.5 quaternary ammonium compound			
10 ppm peroxide compound			
7.5 quaternary ammonium compound	80	0	0
2 ppm CuSO ₄			

*A process for the Chemical Treatment
and Disinfection of Waters and Aqueous Systems*

Table II

Test Germ: *Pseudomonas aeruginosa*: 5.9×10^5 KBE/ml

<u>Concentration of compound in water</u>	<u>Residual KBE/ml after input time</u>			
	30 sec	1 min	3 min	5 min
2 ppm CuSO ₄	5.2×10^5	4.8×10^5	5.3×10^3	4.9×10^5
7.5 ppm quaternary ammonium compound	2.7×10^3	2.3×10^3	1.9×10^3	1.6×10^3
10 ppm peroxide compound	4.5×10^5	4.9×10^5	4.8×10^5	5.5×10^5
10 ppm peroxide compound	3.2×10^4	2.7×10^3	1×10^2	1×10^2
2 ppm CuSO ₄				
10 ppm peroxide compound	2.5×10^3	1.3×10^3	1×10^3	9×10^2
7.5 ppm quaternary ammonium compound				
2 ppm CuSO ₄	2.1×10^3	1.4×10^3	1.2×10^3	8.7×10^3
7.5 ppm quaternary ammonium compound				
10 ppm peroxide compound				
2 ppm CuSO ₄	4.7×10^4	1.3×10^3	80	0
7.5 ppm quaternary ammonium compound				

[Note: Attention is called to the imprecise alignment of groupings in the original Tables]

It is obvious that the rapid extinction of the contaminating germs in the water is achieved by a surprising, potential, synergistic co-working of the three components, which germicidal effect cannot be explained by the simple addition of their known activity.

Example 1

To a swimming pool, having a content of 100 m³, was added a mixture of 30 % - [1,4-dimethylazonia-7-oxa-nonan]-dichloride and 5 % CuSO₄·5H₂O in an aqueous solution in a quantity of 1.5 liter corresponding to 15 ppm of this mixture. Besides this, to this water 1 kg potassium hydrogen mono-persulfate corresponding to 10 ppm of this composition. During the pool operation, from the pool basin was removed 100 ml bathing water containing the said additives. To this removed portion was added 2×10^6 KBE/ml of *Escherichia coli*, during which a thorough power mixing was maintained. Subsequently, the germicidal speed was measured, in accord with the recommendations of the German Association for Hygiene and Microbiology. The residual KBE showed, after 30 seconds, 1.2×10^3 KBE. Thus the demand for a germicidal rate of 3 to the power of ten of E. Coli within 30 seconds was fulfilled by the said additions.

Example 2

To a service water system, of water content 10 m^3 , in which a rapid and, as far as possible, a total germicidal effect is to be exercised on microorganisms, was added a mixture of 30 % of n-hexadecyl-N,N-dimethyl-(2-hydroxy-3-butoxy)-propyl ammonium chloride and 5 % of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in a quantity of 250 ml corresponding to a concentration of 25 ppm. In consideration of a continuous sludge production and the likewise continuous addition of fresh water into this equipment, by means of dosage feed equipment, care was taken that continuously a content of the said biocidal mixture of at least 20 ppm and the peroxide compound of at least 15 ppm was maintained.

For the measurement of the germicidal speed, during the operation of the equipment, water samples of each 100 ml were extracted and these were inoculated in one case with staphylococcus aureus and in another case with pseudomonas aeruginose. The germ concentration was set at approximately 10^6 KBE/ml (Staph. aureus, 1.6 %, 10^6 KBE/ml, pseudomonas aeruginose 9.2×10^5 KBE/ml). After 1 minute, the residual germ number for staphylococcus aureus stood at 30 KBE/ml and for the pseudomonas aeruginose at 1.3×10^3 KBE/ml. As a result of this, a diminution of the germ count itself of the known difficult-to-kill pseudomonaden stood at 3 to the 10^6 within one minute with the stated additives.

* * *